

7. Nykulyshyn, I. Heterogeneous oligomerization catalysts. Properties and efficiency [Text] / I. Nykulyshyn, T. Voronchak, Z. Pikh, A. Rypka // Cent. Eur. J. Chem. – 2012. – Vol. 10 (6). – P. 1830-1841.
8. Voronchak, T. Activated palygorskite and activated bentonite clay as the catalysts of petroleum resins production process [Text] / T. Voronchak, I. Nykulyshyn, Z. Pikh, A. Rypka // Chemistry & Chemical Technology. – 2012. – Vol. 6 (2). – P. 189-198.
9. Zare-Shahabaadi, A. Preparation and rheological characterization of asphalt binders reinforced with layered silicate nanoparticles [Text] / A. Zare-Shahabaadi, A. Shokuhfar, S. Ebrahimi-Nejad // Construction and Building Materials. – 2010. – Vol. 24 (7). – P. 1239-1244.
10. Zoorob, S. E. Investigating the Multiple Stress Creep Recovery bitumen characterization test [Text] / S. E. Zoorob, J. P. Castro-Gomes, L. A. Pereira Oliveira, J. O'Connell // Construction and Building Materials. – 2012. – Vol. 30. – P. 734-745.

УДК 536.248.2

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА МАССООТДАЧИ В ОФОРМЛЕНИИ ГЕТЕРОГЕННО- КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

**А. В. Пономаренко**

Ассистент\*

E-mail: ponomarenko.anna@mail.ru

**В. Е. Ведь**

Доктор технических наук, профессор

E-mail: ved@kpi.kharkov.ua

\*Кафедра "Интегрированные технологии, процессы и аппараты"

Национальный технический университета  
"Харьковский политехнический институт"  
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61104

*Запропонована математична модель розрахунку коефіцієнту масовіддачі гетерогенно-каталітичного процесу деструкції вуглеводнів, яка включає такі вхідні параметри, як час контакту фаз, поверхнева концентрація каталітично активного компоненту на носії, початкова концентрація вуглеводнів в газовому струмі, що очищується. Експериментально підтверджена адекватність отриманої залежності, що дозволяє використовувати її для інтенсифікації масообмінних процесів в каталітичних нейтралізаторах різного типу та призначення*

**Ключові слова:** масоперенос, масовіддача, каталіз, деструкція вуглеводнів, гетерогенно-каталітичний процес, очистка від газоподібних домішок

*Предложена математическая модель расчета коэффициента массоотдачи гетерогенно-каталитического процесса деструкции углеводородов, включающая такие входные параметры, как время контакта фаз, поверхностная концентрация каталитически активного компонента на носителе, начальная концентрация углеводородов в очищаемом газовом потоке. Экспериментально подтверждена адекватность полученной зависимости, что позволяет использовать ее для интенсификации массообменных процессов в каталитических нейтрализаторах различного типа и назначения*

**Ключевые слова:** массоперенос, массоотдача, катализ, деструкция углеводородов, гетерогенно-каталитический процесс, очистка от газообразных примесей

## 1. Введение

В настоящее время в различных отраслях промышленности каталитические методы очистки отходящих газов приобрели достаточно широкое применение, поскольку им присуща определенная универсальность и техническая доступность. Каталитические методы газоочистки позволяют конвертировать многокомпонентные газы с малыми начальными концентрациями вредных примесей, добиваться высоких степеней очистки, вести процесс непрерывно, избегать образования вторичных загрязнителей. Гетерогенно-каталитическое превращение газообразных примесей осуществляют преимущественно в реакторах, рабочие элементы которых представляют собой твердую поверхность с нанесенными каталитически активными центрами.

Процессы, протекающие в реакторах различных конструкций, необходимо интенсифицировать с целью достижения максимальной их энергоэффективности, что определяет актуальность проводимых исследований.

## 2. Литературный обзор и постановка проблемы

В мировой практике имеется достаточно большое количество работ, посвященных проблеме каталитической очистке газовых выбросов, связанных с решением таких частных задач, как совершенствование конструкций каталитических преобразователей [1–3], изучение их свойств [4, 5], разработка новых типов и составов катализаторов [6, 7], а также носителей каталитически активных центров [8, 9].

Современный подход к описанию гетерогенно-каталитических превращений должен включать в себя исследование как кинетической модели реакции, так и идентификацию массообменных процессов [10–12], которые позволяют, в конечном итоге, произвести расчет принципиальной конструкции реактора.

Перенос вещества в движущихся потоках чрезвычайно сложен. Общая теория массопереноса [11] не позволяет получить строгие количественные результаты по отношению к различным стадиям такого процесса.

Целью настоящего исследования является описание стадий переноса массы в потоке, позволяющее определить комплекс параметров, воздействием на которые достигается максимальная энергоэффективность процесса в целом.

Достижение поставленной цели определяет необходимость разработки расчета коэффициента массоотдачи гетерогенно-каталитического процесса конверсии загрязняющих газообразных примесей с привлечением ряда входных параметров, определяющих его протекание.

### 3. Расчет коэффициента массоотдачи гетерогенно-каталитического процесса конверсии углеводородов

На описанном в работе [13] лабораторном стенде было исследовано протекание термокаталитической деструкции паров бензола на катализаторе системы  $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Эксперименты проведены на катализаторах, приготовленных по технологии пропитки раствором нитрата кобальта насыпного носителя – плавленного корунда фракции 2–3 мм с последующей

сушкой и прокаливанием в муфельной печи при температуре 450 °С. Проведенная термообработка привела к образованию на поверхности корунда активных центров, представляющих собой оксид кобальта,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , которые были идентифицированы рентгеноструктурным анализом (рис. 1).

Каталитическая активность полученных таким образом экспериментальных образцов определялась интенсивностью и полнотой протекания процесса термической деструкции паров бензола.

Как известно [1–4], в диффузионном потоке в системе «газ – твердое» количество вещества, переносимое на единицу площади за единицу времени, пропорционально абсолютному значению разности концентраций компонента на поверхности и в газовом потоке

$$-\frac{dM}{dt \cdot S_{\text{уд}}} = \beta \cdot (C - C_s), \quad (1)$$

где  $dM$  – количество вещества, перешедшего из газового потока и адсорбированного твердой поверхностью, г;  $dt$  – время, с;  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность раздела фаз, равная отношению участвующей в реакции поверхности на единицу объема, занимаемого данной поверхностью,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ ;  $\beta$  – коэффициент массоотдачи,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $C$  – концентрация реагирующего вещества в газовом потоке,  $\text{г}/\text{м}^3$ ;  $C_s$  – его концентрация на поверхности,  $\text{г}/\text{м}^3$ .

Поскольку каталитическая реакция, протекающая на активных центрах носителя, протекает мгновенно, то величину  $C_s$  можно принять равной нулю.

Трансформацией уравнения (1) в линейный вид можно получить выражение для определения величины коэффициента массоотдачи гетероген-

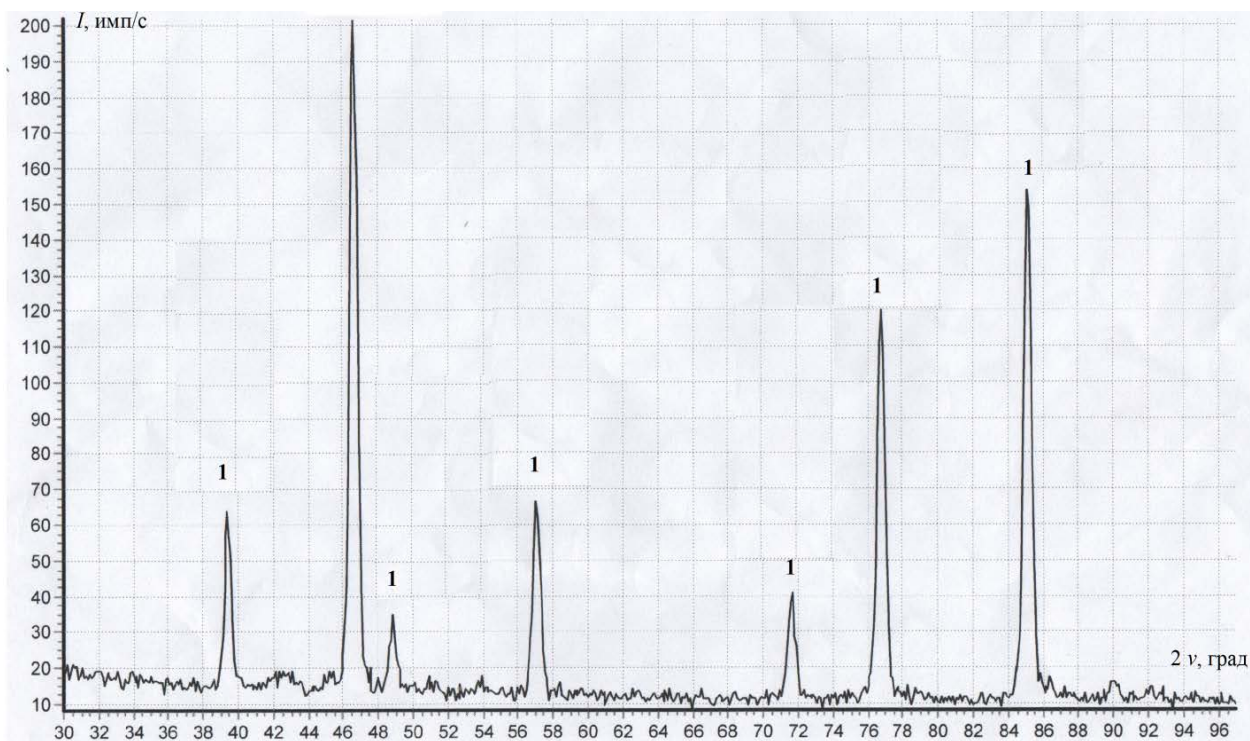


Рис. 1. Дифрактограмма образца катализатора: 1 – пики, принадлежащие  $\text{Co}_3\text{O}_4$

но-каталитического процесса конверсии углеводородов

$$\beta = \frac{V_p}{t_k \cdot S} \cdot \ln \left( \frac{C_0^{C_6H_6}}{C_k^{C_6H_6}} \right), \quad (2)$$

где  $V_p$  – объем реактора с навеской катализатора, м<sup>3</sup>;  $S$  – площадь катализатора, м<sup>2</sup>;  $t_k$  – время контакта газового потока с катализатором, с;  $C_0^{C_6H_6}$  и  $C_k^{C_6H_6}$  – концентрации углеводородов в газовом потоке до начала реакции и на выходе из реактора, г/м<sup>3</sup>, соответственно.

Обработка экспериментальных данных, полученных в процессе проведения лабораторных исследований, позволила получить математические модели зависимостей коэффициента массоотдачи от следующих параметров: времени контакта фаз [14],  $\beta_t$

$$\beta_t = 5,991 \cdot 10^{-9} \cdot Re^{1,804} \cdot Pr^{12,805} \cdot \frac{D}{d}, \quad (3)$$

где  $Re$  – критерий Рейнольдса;  $Pr$  – критерий Прандтля;  $D$  – коэффициента молекулярной диффузии газа, м<sup>2</sup>/с;  $d$  – линейный размер зерен катализатора, м.; поверхностной концентрации оксида кобальта на носителе [15],  $\beta_F$

$$\beta_F = 4,23 \cdot 10^{-3} \cdot C_k^{0,696}, \quad (4)$$

где  $C_k$  – поверхностная концентрация  $Co_3O_4$  на носителе, г/м<sup>2</sup>; концентрации углеводородов на входе в реактор,  $\beta_{C_6H_6}$

$$\beta_{C_6H_6} = A \cdot \ln(C_0^{C_6H_6}). \quad (5)$$

Для построения обобщенной модели зависимости коэффициента массоотдачи от всех исследованных параметров был создан массив данных, включающий значения всех общих критериев и параметров по всем проведенным экспериментам. В матрицу данных были внесены значения  $Re$ ,  $Pr$ ,  $D$ ,  $C_0^{C_6H_6}$ ,  $C_k$  для 54 экспериментов.

Предложена следующая зависимость обобщенного коэффициента массоотдачи,  $\beta_\Sigma$ :

$$\beta_\Sigma = e^{m_1} \cdot Re^{m_2} \cdot Pr^{m_3} \cdot \frac{D}{d} \cdot \ln(C_0^{C_6H_6}) \cdot C_k^{m_4}, \quad (6)$$

где  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ ,  $m_4$  – коэффициенты модели, которые находились путем обработки матрицы данных. Их значения составили:  $m_1 = -22,494$ ,  $m_2 = 1,684$ ,  $m_3 = 14,524$ ,  $m_4 = 0,586$ .

Получены и графически представлены результаты сравнения значений коэффициента массоотдачи по зависимости (6) со значениями коэффициентов массоотдачи, полученным по экспериментальным данным по формуле (3) – рис. 2, формуле (4) – рис. 3 и формуле (5) – рис. 4.

Оценка адекватности полученной модели (6) проводилась путем сравнения расчетного и табличного значения критерия Фишера. Значение  $F_{расч}$  составило

2,597, табличное  $F_{табл} = 1,578$ . Поскольку полученная величина критерия Фишера  $F_{расч}$  больше  $F_{табл}$  для уровня значимости 0,05, то можно сделать заключение, что предложенная математическая модель адекватно описывает экспериментальные данные.

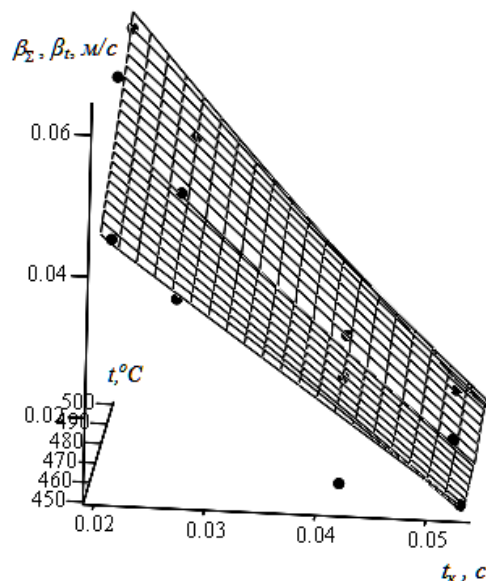


Рис. 2. Температурная зависимость экспериментальных значений коэффициента массоотдачи гетерогенно-каталитического процесса конверсии углеводородов,  $\beta_t$  – точки, и значений коэффициента массоотдачи, рассчитанного по модели (6),  $\beta_\Sigma$  – поверхность, от времени контакта фаз, с

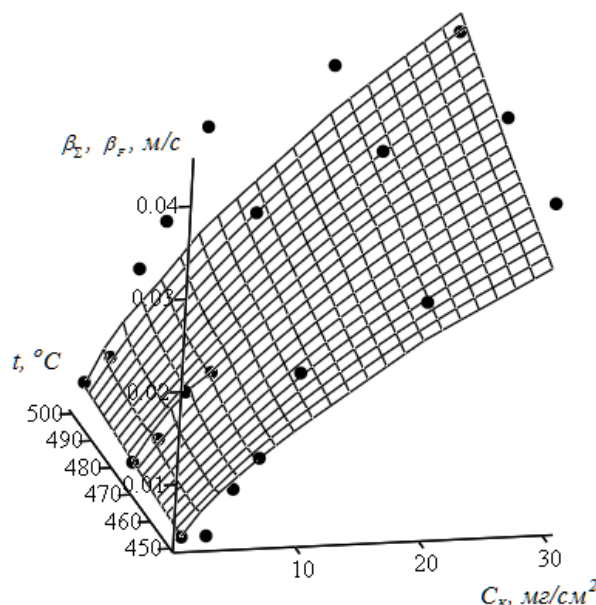


Рис. 3. Температурная зависимость экспериментальных значений коэффициента массоотдачи гетерогенно-каталитического процесса конверсии углеводородов,  $\beta_F$  – точки, и значений коэффициента массоотдачи, рассчитанного по модели (6),  $\beta_\Sigma$  – поверхность, от величины поверхностной концентрации катализатора  $Co_3O_4$  на носителе, мг/см<sup>2</sup>



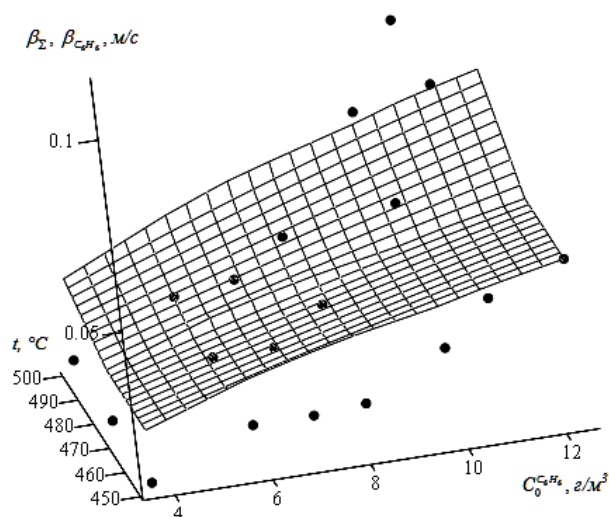


Рис. 4. Температурная зависимость экспериментальных значений коэффициента массоотдачи гетерогенно-каталитического процесса конверсии углеводородов,  $\beta_{C_2H_6}$  — точки, и значений коэффициента массоотдачи, рассчитанного по модели (6),  $\beta_{\Sigma}$  — поверхность, от значения начальной концентрации углеводородов в газовом потоке,  $\text{г/м}^3$

## 5. Выводы

Получена математическая зависимость значения коэффициента массоотдачи гетерогенно-каталитического процесса конверсии углеводородов (6) от таких параметров, как время контакта фаз, поверхностной концентрации каталитически активных элементов на носителе и начальной концентрации углеводородов в газовом потоке. Использование модели при расчете коэффициента массоотдачи позволяет произвести интенсификацию процессов массообмена при протекании гетерогенно-каталитических реакций.

## Литература

- US6732432 B2 USA. Apparatus and method for forming an exhaust emission control device, and the device formed thereby [Text] / Michael R. Foster, Stephen J. Myers. — 2004. — № US 09/997,755.
- US1996011330 A1 USA. Method and apparatus for heating a catalytic converter to reduce emissions [Text] / Anthony John Appleby. — 1996. — № US 1995/012912.
- US6467169 B1 USA. Process for producing a honeycomb body using a hard metal sheet and semi-manufactured honeycomb body [Text] / Emitec Gesellschaft Fuer Emissionstechnologie. — 2002. — № US 09/636,630.
- Robert, J. Farrauto Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology [Text] / J. Robert Farrauto // Industrial Catalysis: A Practical Guide. — 2012. — P. 201–230.
- Jacob A. Moulijn. Structured Catalysts and Reactors, Second Edition: Boca Raton [Text] / Jacob A. Moulijn // CRC Press. — 2006. — P. 805–812.
- EP0507590 A1 Japan. Catalyst for purifying exhaust gas. [Text] / Nippon Shokubai. — 1992. — № EP 19920302928.
- EP0262962 A2 USA. Catalyst for purifying motor vehicle exhaust gases and process for production thereof [Text] / Engelhard Corporation. — 1988. — № EP 19870308687.
- EP1205240 B1 Japan. Noble metal alloy catalyst for purifying exhaust gases [Text] / Yoshiharu Miyake, Naoto Miyoshi, Shinji Tsuji. — 1998. — № EP 20020003316.
- EP2051799 A1 USA. Automobile exhaust gas treatment catalyst with resistance to poisoning and method for treating automobile exhaust gas [Text] / Shau-Lin Franklin Chen, Jin Sakakibara, Knut Wassermann. — 2009. — № EP 20070814089.
- Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике [Текст] / Д. А. Франк-Каменецкий. — М.: Наука, 1987. — 502 с.
- Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии [Текст] / А. Г. Касаткин. — М.: ГХИ, 1961. — 830 с.
- Зыскин, А. Г. Моделирование кинетики сложных гетерогенных каталитических реакций в условиях диффузионного торможения [Текст] / А. Г. Зыскин, А. К. Аветисов // Кинетика и катализ. — 2007. — Т. 48, №3. — С. 357–364.
- Краснокутский, Е. В. Стенд для изучения кинетических и газодинамических параметров каталитических процессов очистки газов [Текст] / Е. В. Краснокутский, В. Е. Ведь, А. В. Пономаренко, В. А. Кошый // Інтегровані технології та енергозбереження. — 2013. — №2. — С. 82–86.
- Пономаренко, А. В. Влияние поверхностной концентрации катализатора на интенсификацию процесса массоотдачи в реакции термokatалитической деструкции бензола [Текст] / А. В. Пономаренко, В. Е. Ведь // Інтегровані технології промисловості. — 2013. — №3. — С. 45–50.
- Пономаренко, А. В. Термокatalитическое разложение бензола. Интенсификация процесса массоотдачи [Текст] / А. В. Пономаренко, В. Е. Ведь // Хімічна промисловість України. — 2012. — №5 (112). — С.10–14.